

明細書

エネルギー分散型エックス線回折・分光装置

技術分野

[0001] 本発明は、白色エックス線を用い、エックス線検出器を固定した状態で回折線及び蛍光エックス線を同時に検出するエネルギー分散型エックス線回折・分光装置に関する。

背景技術

[0002] エックス線を用い、試料の結晶構造を分析する装置としては、エックス線回折装置が知られている。エックス線回折装置は、エックス線発生手段を試料面に対し角度 θ で照射できる位置に配置し、照射方向と試料の測定点に対して 2θ の位置に、計数管などのエックス線検出手段を配置して構成され、エックス線発生手段及びエックス線検出手段を順次回転移動させて既知の単一波長 λ のエックス線を試料に照射し、角度 θ でのエックス線の強度、つまり回折強度を計測する。

回折エックス線はプラグの法則により

[数1]

$$2d \sin \theta = \lambda$$

の関係を満たす角度 θ に回折するため、回折図形から試料の結晶面間隔 d と回折強度を知ることができ、試料の原子配列を決定するためのデータを得ることができる。

[0003] しかしながら、試料及びエックス線検出手段を順次、回転移動させるための精密な機構、いわゆるゴニオメータを必要とし、装置が複雑化、大型化するばかりでなく、回転移動の操作時間と各移動位置での測定時間が必要となり、測定結果を得るまでに長時間を要するという問題がある。

[0004] このような問題を解消するため、非特許文献1に記載されているようにエネルギー分散回折法が提案されている。

これは、エックス線発生装置を試料面に対して角度 θ の位置に配置し、照射方向と試料の測定点に対して 2θ の位置に、エックス線のエネルギーと強度とを同時に検出できる手段を配置し、 θ と 2θ を固定した状態で白色エックス線を照射して、エネルギー

一Eを持つエックス線の強度を測定する。

プラッグの法則は、エネルギーEを主体として表記すると、

[数2]

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc/2dsin\theta$$

となるから、エックス線発生手段、試料及びエックス線検出手段の角度を一定位置に保持したまま、多チャンネル分析器などを用いて、検出された回折エックス線のエネルギーEとその強度との関係を短時間測定するだけで、原子面の間隔dと回折強度を決定することができる。

[0005] さらに、検出手段に到達するエックス線には試料からの蛍光エックス線も含まれているため、これらを回折によるエックス線と区別できれば、蛍光エックス線から試料の原子種も決定できる。

回折線が出現するエネルギーはプラッグの法則に従い、角度 θ にも依存するので、回折線と蛍光エックス線とを区別するためには回折線と蛍光エックス線とが重ならない、適当な角度で測定する事も提案されている。

非特許文献1:B.D.Cullity. Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed (Reading, Mass. : Addison-Wesley, 1977.)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、蛍光エックス線の出現領域が限られている場合には、回折線と蛍光エックス線との分離は可能となるが、蛍光エックス線の出現領域が多数存在する場合には不可能であるばかりでなく、試料毎に異なった適切な角度を探索するために 2θ を精密に変更する必要上、依然として測定装置の構造が複雑化するという問題がある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、このような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、エックス線検出手段の構造の複雑化を招くことなく、蛍光エックス線の回折線との干渉を除去して、回折線のみを正確に検出することができるエネルギー分散型エックス

線回折・分光装置を提供することである。

- [0008] このような問題を解決するために、本発明においては、白色エックス線発生手段とエックス線検出手段とを、それぞれ離散した第1の位置と第2の位置とに移動させ、それぞれの位置における前記エックス線検出手段により検出された各エネルギー毎のエックス線強度を、第1のデータ、第2のデータとし、また前記第1のデータと前記第2のデータの差分から回折エックス線に関する第3のデータを得るとともに、第1または第2のデータと第3のデータとの差分から、蛍光エックス線に関するデータを得るようとした。

発明の効果

- [0009] 以上説明したように本発明によれば、白色エックス線発生手段とエックス線検出手段とをそれぞれ離散した2点に移動させるだけであるから、構造の簡素化と連続回転に要する時間と各角度での測定時間が不要となり、短時間で回折データと、蛍光エックス線データの両者を得ることができる。

また、試料の回転機構が不要なため構造をきわめて簡素化することができ、携帯可能な小型の装置として構成することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] そこで、以下に本発明の詳細を図示した実施例に基づいて説明する。

- [0011] 図1は、本発明のエネルギー分散型エックス線回折・分光装置の一実施例を示すものであって、試料台1を挟んで白色エックス線発生手段2とエックス線検出手段3とが配置され、エックス線検出手段3の出力端にはパルス増幅器4を介して多重チャンネル分析器(MCA)5が接続されている。

- [0012] 試料台1は、第1の位置と、これから数度程度、つまり回折エックス線だけをシフトさせるものの、蛍光エックス線の強度変化を可及的に防止できる程度に移動した第2の位置とに角度 α だけ相対移動させて位置を決める位置決め部材10A, 10B、11A, 11Bがそれぞれ設けられ、ノッチ機構などで所定位置に固定できるように構成されている。このようにノッチ機構により2点間を高い精度で角度移動させるため、構造の簡素化を図ることができる。

- [0013] データ処理手段6は、試料に照射する白色エックス線の各エネルギー毎の強度の

データ、及びエックス線の透過経路に存在する空気等による吸収と試料を構成する各元素の割合とを加味した、吸収率のデータを格納した第1の記憶手段7と、第1の位置及び第2の位置で測定されたデータを格納する第2の記憶手段8とを備えている。

- [0014] この実施例において、試料台1に試料Sを載置して、白色エックス線発生手段2及びエックス線検出手段3を第1の位置(図中、実線で示す位置)にして、測定を開始すると、試料Sを構成する元素やその結晶構造に対応した回折エックス線及び蛍光エックス線がエックス線検出手段3により検出される。

データ処理手段6は、エックス線検出手段3により検出された各エネルギー毎のエックス線強度を、第1の記憶手段7のデータに基づいて補正して第2の記憶手段8に格納する。

- [0015] ついで、白色エックス線発生手段2とエックス線検出手段3とを第2の位置(図中、一点鎖線で示す位置)に移動し、エックス線検出手段3により検出された各エネルギー毎のエックス線強度を、第1の記憶手段7のデータに基づいて補正し、エックス線の全エネルギー領域に亘り同一の強度を持つエックス線を試料に照射したのと等価のデータを得て、第2の記憶手段8に格納する。

- [0016] このように2種類の位置での測定が終了した時点で、図2(a)、(b)に示すような回折エックス線と蛍光エックス線を含んだデータが得られる。

ところで蛍光エックス線は同一の位置に出現するから、これら2つの測定図形のデータを相殺すると、蛍光エックス線のピークだけが消去され、正負の符号をもつ回折エックス線が残る。このうち例えば正符号のみを集め負符号のデータを捨てると図3(a)に示したように第1の位置で得られた回折エックス線だけのデータが得られる。また、正符号のデータを捨て、負符号のデータだけを集めると、第2の位置での回折エックス線だけのデータが得られる。

- [0017] すなわち、第1の測定図形と第2の測定図形とには同一の蛍光エックス線のデータが含まれているから、これらを相殺すれば回折エックス線だけの第3のデータを得ることができる。

- [0018] つぎに、第1または第2の測定図形のデータのいずれか一方のデータから、対応す

る第3のデータを相殺することにより、図3(b)に示したように蛍光エックス線だけのデータを抽出することができる。

[0019] なお、前述のようにして回折エックス線だけのデータ、蛍光エックス線だけのデータを求める際に、次のような処理を行うことが望ましい。

すなわち、角度の相違する2種類の位置において、各エネルギー毎のエックス線強度を測定してから、同一エネルギー同士のデータを前述のように相殺し、その結果を使って、求めた回折エックス線だけのデータや求めた蛍光エックス線だけのデータの選別を行うとよい。

具体的に、 m を正の数(通常1~3)とし、 σ (標準偏差) = \sqrt{N} (N は、あるエネルギーでの計測値)としたとき、 $m\sigma$ を閾値とし、回折エックス線だけのデータを求める場合、同一エネルギー同士のデータの差が $m\sigma$ 以上となるエネルギーのデータだけを残して他を0する。一方、蛍光エックス線だけのデータを求める場合、同一エネルギー同士のデータの差が $m\sigma$ 以下となるエネルギーのデータを残して他を0する。

これにより、回折エックス線だけのデータ、蛍光エックス線だけのデータを、それぞれ誤差を少なくして精度良く求めることが可能となる。

産業上の利用可能性

[0020] 各種試料の分析装置として小型化が可能になることから、ハンディタイプの試料分析装置等に利用可能である。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のエネルギー分散型エックス線回折・分光装置の一実施例を示す構成図である。

[図2]図(a)は、第1の位置における回折線及び蛍光エックス線のデータに係る線図であり、図(b)は、第2の位置における回折エックス線及び蛍光エックス線のデータに係る線図である。

[図3]図(a)は、回折エックス線のみのデータに係る線図であり、図(b)は、蛍光エックス線のみのデータに係る線図である。

符号の説明

[0022] 1 試料台

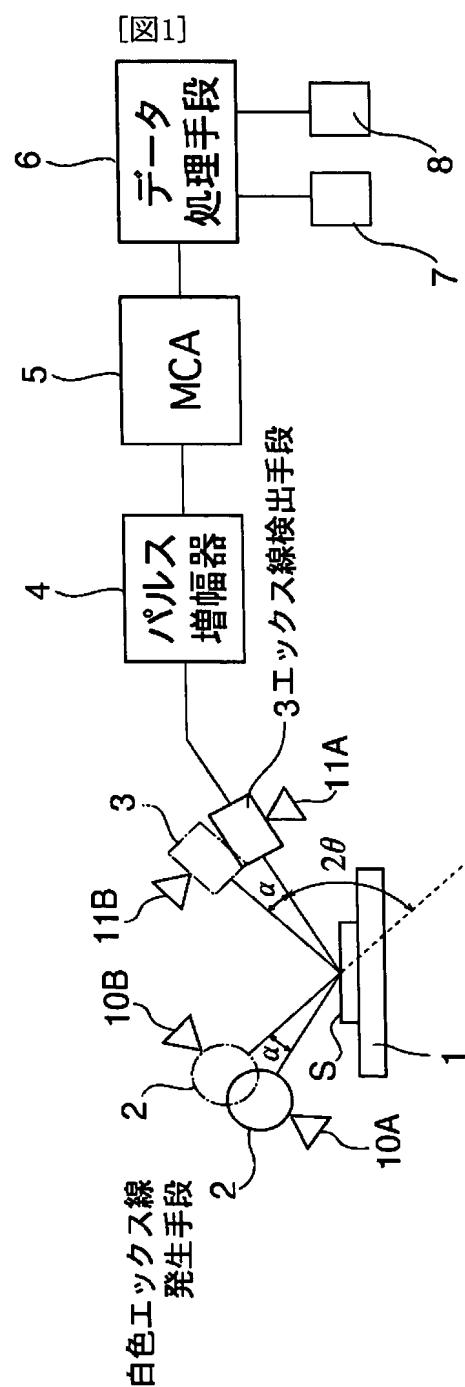
2 白色エックス線発生手段

3 エックス線検出手段

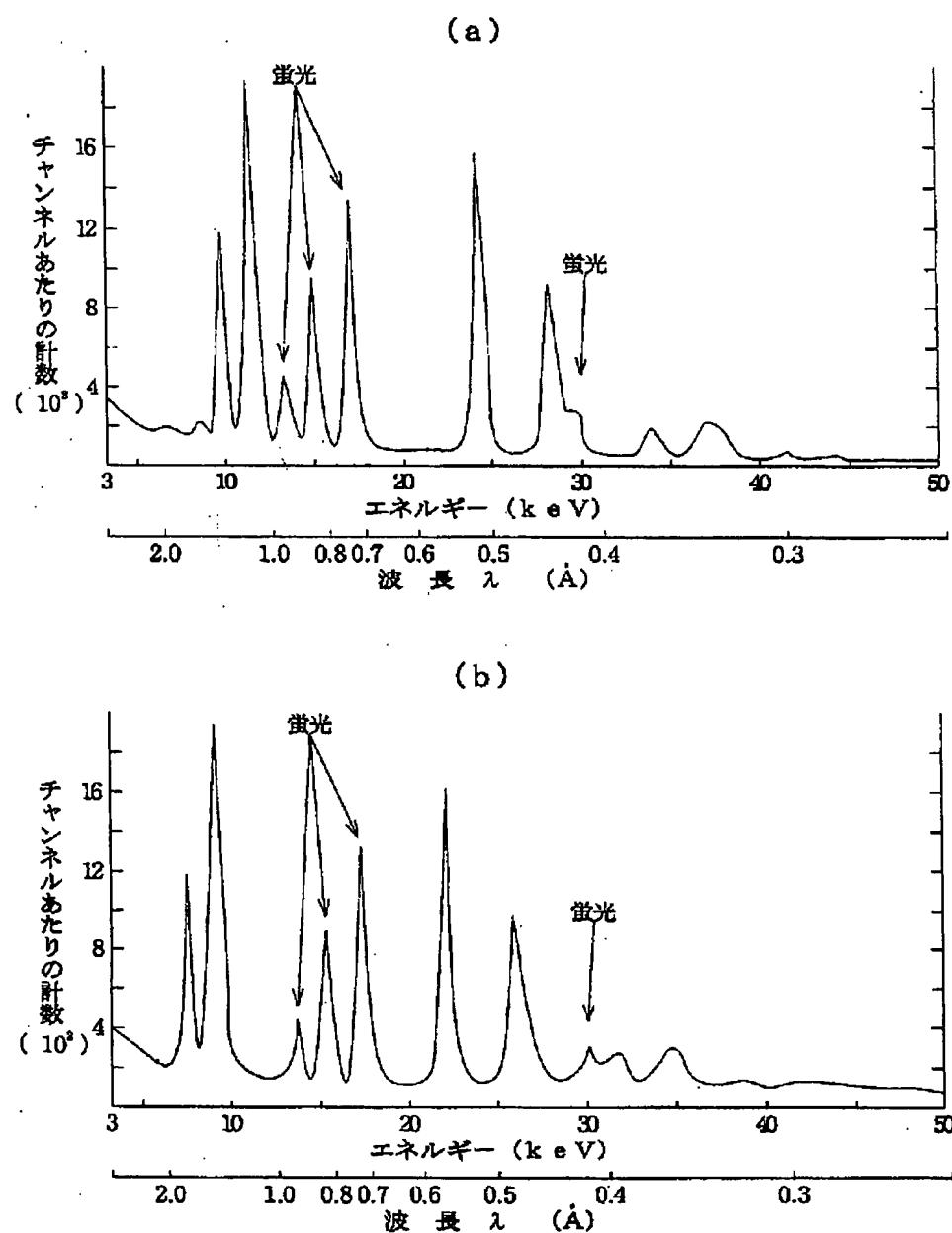
S 試料

請求の範囲

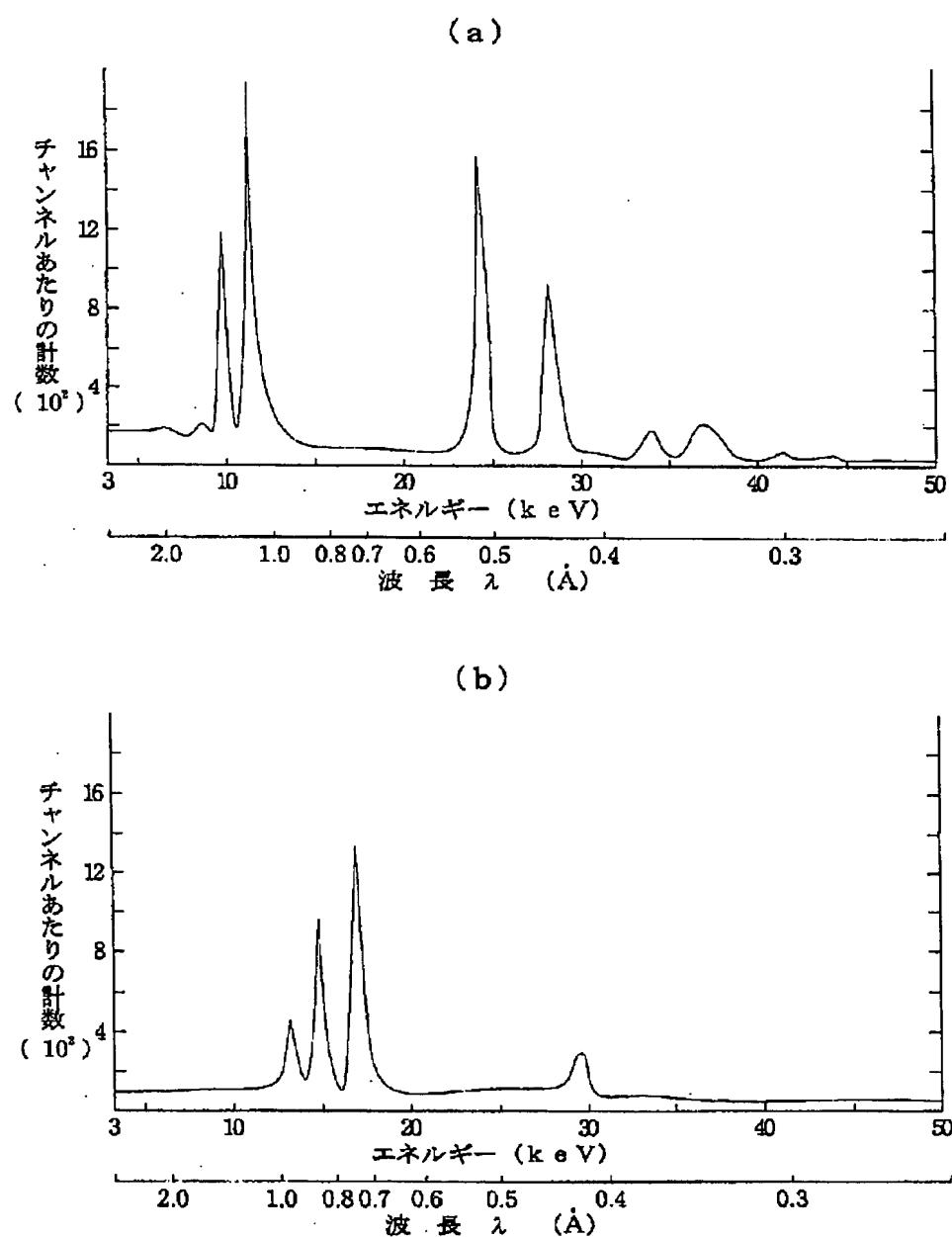
[1] 白色エックス線発生手段とエックス線検出手段とを、それぞれ離散した第1の位置と第2の位置とに移動させ、それぞれの位置における前記エックス線検出手段により検出された各エネルギー毎のエックス線強度を、第1のデータ、第2のデータとし、また前記第1のデータと前記第2のデータの差分から回折エックス線に関する第3のデータを得るとともに、第1または第2のデータと第3のデータとの差分から、蛍光エックス線に関するデータを得ることを特徴とするエネルギー分散型エックス線回折・分光装置。



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G01N23/207, G01N23/223

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G01N23/00-23/227Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 59-97044 A (North American Philips Corp.), 04 June, 1984 (04.06.84), Full text; Figs. 1 to 2 & EP 0108447 A2 | 1 |
| A | JP 7-35708 A (Rigaku Industrial Co.), 07 February, 1995 (07.02.95), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none) | 1 |
| A | JP 2000-283933 A (JEOL Ltd.), 13 October, 2000 (13.10.00), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none) | 1 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2004 (30.09.04)Date of mailing of the international search report
19 October, 2004 (19.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 G01N23/207, G01N23/223

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 G01N23/00-23/227

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2004年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2004年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2004年 |

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 59-97044 A (ノース・アメリカン・フィリップス ・コーポレーション) 1984. 06. 04, 全文, 第1-2図 & EP 0108447 A2 | 1 |
| A | JP 7-35708 A (理学電機工業株式会社) 1995. 02. 07, 全文, 第1-8図 (ファミリーなし) | 1 |
| A | JP 2000-283933 A (日本電子株式会社) 2000. 10. 13, 全文, 第1-8図 (ファミリーなし) | 1 |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.2004

国際調査報告の発送日

19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

鈴木俊光

2W 9115

電話番号 03-3581-1101 内線 3292